

PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES SOBRE FOTOELECTRODOS EMICONDUCTORES

Ing. **NORBERTO KOTLIK**

Arq. **NORBERTO MEYER**

Ing. **ROBERTO RIBA**

Investigadores del Instituto de Investigaciones y Aplicaciones de Energía Solar (IDIAESI), del Departamento de Investigaciones, Facultad de Arquitectura y Urbanismo, Universidad de Mendoza (Junio de 1983).

SUMARIO

Es posible la fotorreducción, con rendimientos prácticos de más del 10%, de compuestos químicos sobre materiales semiconductores con una ganancia neta de energía recuperable. En la interfase entre un semiconductor y un electrólito se forma espontáneamente una barrera de potencial, con lo que se evita la necesidad del dopado p-n. La incidencia de luz en un fotoánodo, de tipo n, determina la inyección de huecos en el electrólito. La irradiación de un fotocátodo, de tipo p, produce la inyección de electrones en el electrólito. Dada una adecuada relación entre la energética de los fotoelectrodos irradiados y la de los pares redox en el electrólito, los componentes de los pares redox son oxidados y reducidos respectivamente. Se ha logrado la eficiente descomposición del agua en O_2 y H_2 , estudiándose la reducción de otros compuestos, tales como el CO_2 para obtener hidrocarburos y la de N_2 para amoníaco. Se ha logrado evitar la disociación del fotoánodo que compite con la reacción redox. Además del abaratamiento del costo de materiales monocristalinos, se ha logrado producir películas delgadas de notable eficiencia, para lo cual se dispone de una diversidad de técnicas. Se investiga la reducción fotocalítica de especies químicas mediante polvos semiconductores en suspensión. Ninguno de los procedimientos existentes es aún económicamente rentable, pudiendo esperarse que ello cambie en corto plazo.

La crisis energética, iniciada en 1973 con los fuertes aumentos de los precios del petróleo, produjo un incremento en las investigaciones de técnicas alternativas de producción de combustibles.

En la actualidad se ha revertido la política de precios del petróleo por parte de los principales países productores, pero se ha tomado conciencia de que, a largo plazo, casi con seguridad aumentará fuertemente la demanda de energía en forma de combustibles y de que el equilibrio oferta-demanda recién se logrará dentro de cincuenta años.

Por otra parte, las investigaciones antes mencionadas han permitido desarrollar procesos de producción de combustibles sintéticos que, en algunos casos, compiten favorablemente con los métodos tradicionales, como ser la producción de nafta vía metanol según el proceso de la mobil oil¹.

En otros casos se han logrado progresos que permitan suponer una próxima superación del nivel de rentabilidad económica.

Tal es el caso de la fotorreducción de compuestos químicos sobre materiales semiconductores con una neta ganancia de energía recuperable.

En química podemos distinguir dos grandes grupos de reacciones: las reacciones redox y aquellas de tipo iónico.

El término redox implica la simultánea reducción (ganancia de electrones) de una especie química y la oxidación (pérdida de electrones) de otra especie química involucrada en la reacción global.

Los productos químicos reducidos quedan así en condición de almacenarse y oxidarse entregando energía cuando le sea requerido.

Veremos que también nos interesan los procesos iónicos y especialmente aquellos que se desarrollan en medios acuosos.

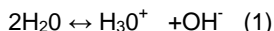
Un caso de especial interés es el de las reacciones que se producen en las superficies de algunos materiales.

Así, por ejemplo, los catalizadores son capaces de adsorber en su superficie a ciertas moléculas debilitando sus enlaces y facilitando así reacciones químicas subsiguientes, que de otro modo, requerirían un elevado aporte de energía.

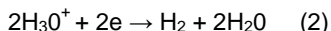
Si la superficie que está en contacto con los reactivos es un electrodo, sobre el cual se producen las reacciones de transferencia de carga, podemos hablar de un efecto de electrocatálisis y, más generalmente, de una reacción electroquímica.

Una de las reacciones electroquímicas más conocidas, y que justamente produce un combustible, es la de la descomposición del agua.

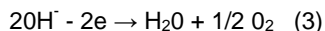
En disolución ácida, el agua se encuentra disociada según la siguiente ecuación:



Si introducimos en el agua dos electrodos conectados a una fuente de corriente continua algo mayor de 1,23 V (gráfico 1), sobre el cátodo se produce la siguiente reacción:



y sobre el ánodo:



En consecuencia, la reacción global es:

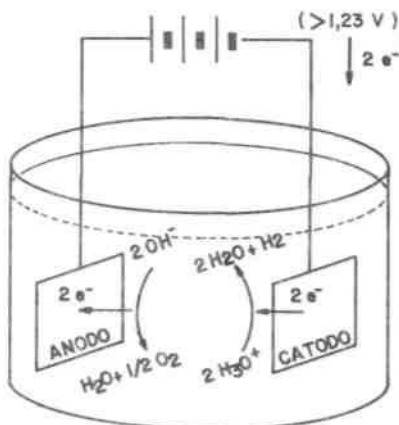
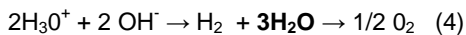


Gráfico 1 - Esquema de celda de electrólisis del agua.

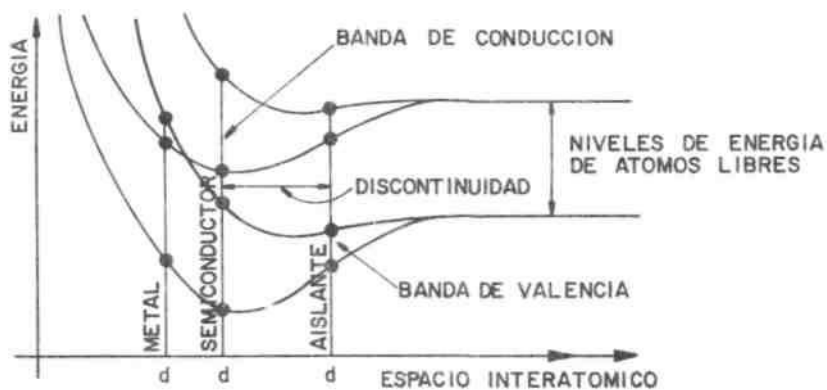


Gráfico 2 - Sobre la esquematización de la relación entre la energía y el espaciado interatómico, están indicados la superposición y discontinuidades para el caso del metal, el semiconductor y el aislante (gráfico realizado en base a figuras 7.105 - 7.108 de 2).

Si bien el hidrógeno así obtenido puede ser utilizado como combustible, en la actualidad el costo de la energía eléctrica requerida es en general demasiado elevado como para comercializar el hidrógeno a un costo competitivo.

Veremos a continuación que es posible evitar el uso de una fuente de energía eléctrica externa, utilizando electrodos fotosensibles sobre los cuales, al producirse una separación de cargas eléctricas, sean éstas las que determinan la descomposición del agua.

Entre los elementos y sus compuestos podemos distinguir materiales conductores, materiales aislantes de la corriente eléctrica y un tercer tipo de material, los semiconductores.

Las conductividades de los metales son del orden de los $10^6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ mientras que las de los semiconductores oscilan en los $10^2 - 10^9 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, radicando esencialmente la conductividad en la posibilidad del desplazamiento de cargas eléctricas dentro de un campo eléctrico aplicado, posibilidad que exige la existencia de bandas de energía al menos parcialmente vacías.

En el caso del semiconductor, el nivel de energía de la banda de valencia (que ocupan normalmente los electrones que enlazan los átomos) y el nivel de la banda de conducción no presenta superposición, pero es muy pequeña 2, cap. 7.7 (Gráfico 2).

En consecuencia, los electrones de valencia pueden ser elevados fácilmente hacia el nivel de la banda de conducción, mediante excitación térmica o de luz incidente sobre el material semiconductor.

Si añadimos a un semiconductor una pequeña cantidad de un dador de electrones, de modo que al aumentar la concentración de electrones que saltan a la banda de conducción, la corriente se conduce principalmente por electrones, y hablamos de un semiconductor de tipo n.

Si por otra parte añadimos un aceptor de electrones al semiconductor, aquel toma electrones, aumentando la concentración de huecos en la banda de valencia, obtenemos un semiconductor tipo p que conduce corriente por huecos (Gráfico 3)².

Sumergiendo estos semiconductores en un electrolito, se forma espontáneamente en la interfase una barrera de potencial, que representamos como los niveles de energía de valencia E_v y de conducción E_c que se doblan hacia arriba (aumenta el potencial negativo) en el caso de los semiconductores n, y que se doblan hacia abajo (disminuye el potencial negativo) para los semiconductores p, en las proximidades de la interfase (Gráfico 4)³.

Interpretando, con cierta libertad, lo que sucede cuando al luz incide sobre los semiconductores, diremos que un electrón excitado de la banda de valencia de un semiconductor n, salta hacia la banda de conducción, 'resbala' por la pendiente hacia el interior del semiconductor, y los huecos dejados atrás en la banda de valencia, son inyectados dentro del electrolito; mientras que el electrón excitado de la banda de valencia del semiconductor p hasta la

banda de conducción, "resbala" hacia el electrolito, viajando los huecos, hacia el interior del semiconductor.

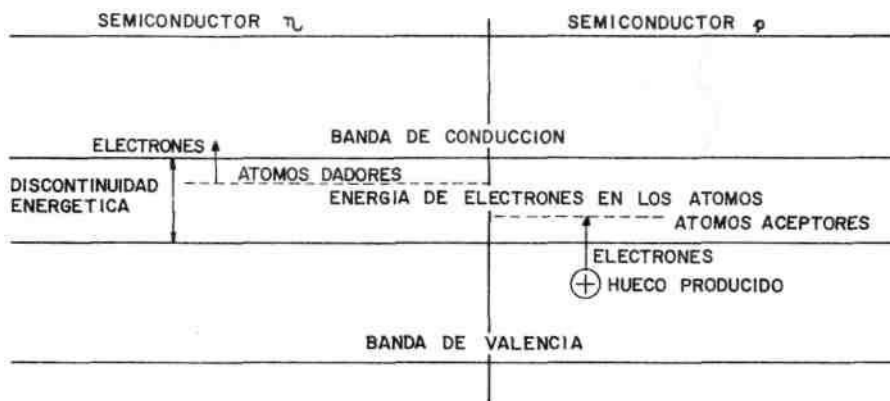


Gráfico 3 - Modelo de las bandas para el caso de semiconductores n y p (gráfico realizado en base a figuras 7.115 y 7.116 de²)

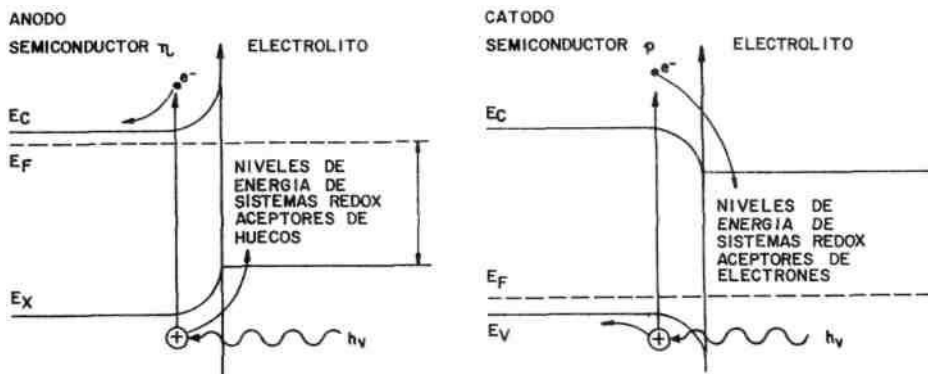


Gráfico 4 - Niveles de energía de fotoánodos y fotocátodos excitados por la luz y transferencia de las cargas generadas a los sistemas redox (gráfico realizado en base a figuras 4 y 5 de³).

Hemos hablado de los niveles de energía de valencia y de conducción, siendo necesario considerar otros dos niveles energéticos.

Uno de éstos, el de la energía de Fermi, se puede suponer como correspondiente con la energía de los electrones libres.

El otro nivel energético de interés es el del par redox del electrólito que va a intervenir en la reacción química.

En el caso del semiconductor tipo n, para que los huecos generados por la luz puedan pasar al electrólito y actuar sobre el par redox, la energía de éste debe encontrarse entre el nivel de energía de valencia E_v en la superficie del conductor y el nivel de Fermi E_F (Gráfico 4).

A su vez, en el caso del semiconductor tipo p, se produce la inyección de electrones en el electrólito y la acción sobre el par redox, cuando su energía se encuentra entre el nivel de energía de la banda de conducción E_c , en la superficie del conductor, y el nivel de Fermi E_F (Gráfico 4).

Podemos construir una celda fotoelectroquímica con un fotoánodo (semiconductor n) y un fotocátodo (semiconductor p)⁴ que ejemplificado para el caso de la disociación del agua, se representa en el Gráfico 5.

Podemos decir que para cada semiconductor existe un valor máximo de energía $e = h\nu$ de absorción de la energía solar, en donde "h" es la constante de Planck y "v" es la frecuencia de la onda de luz.

De allí resulta que, dada la distribución de la radiación solar que llega a tierra (Gráfico 6)⁵, una celda solar constituida por un único material semiconductor debería idealmente absorber aproximadamente en la energía de 1,5 eV^{6, 7, 8}.

Esto es así, por cuanto la celda solar solo aprovecha una determinada cantidad de energía (eV) de la radiación incidente, aun cuando ésta sea de mayor energía (radiación tendiente al ultravioleta), mientras que es incapaz de absorber radiación de menor energía (radiación tendiente al infrarrojo).

Obsérvese que para el caso de disponer dos electrodos semiconductores en tandem (Gráfico 5) convendría que el primer electrodo absorbiera en el azul o azul-verde y dejara pasar la radiación en el intervalo del rojo o infrarrojo cercano, la cual sería absorbida por el segundo fotoelectrodo^{5, 9}.

De esta manera es posible lograr rendimientos superiores al de un fotoelectrodo simple y único.

Esto es importante para el caso de la descomposición del agua, por cuanto si bien la radiación ultravioleta posee energía suficiente para ello y esa descomposición puede lograrse con un fotoelectrodo en base a un material de bajo costo, el TiO_2 , dada la limitada cantidad de radiación ultravioleta que alcanza la tierra, tales celdas no pueden alcanzar un rendimiento elevado^{3, 10, 11}.

En la planilla 1 indicamos algunos de los materiales semiconductores estudiados y sus características principales^{3, 4, 10, 12 - 15} así como las energías de algunos sistemas redox de interés^{3, 8, 12, 16, 17}.

Gráfico 5 - Esquem idealizado de una celda fotovoltaica, en donde el fotoánodo (n) absorbe en la región más energética del espectro solar y por su transparencia a las ondas más largas, éstas excitan el fotocátodo (p).

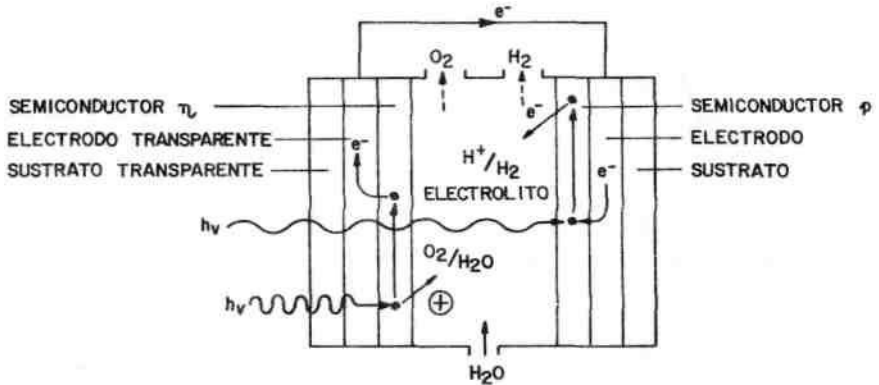
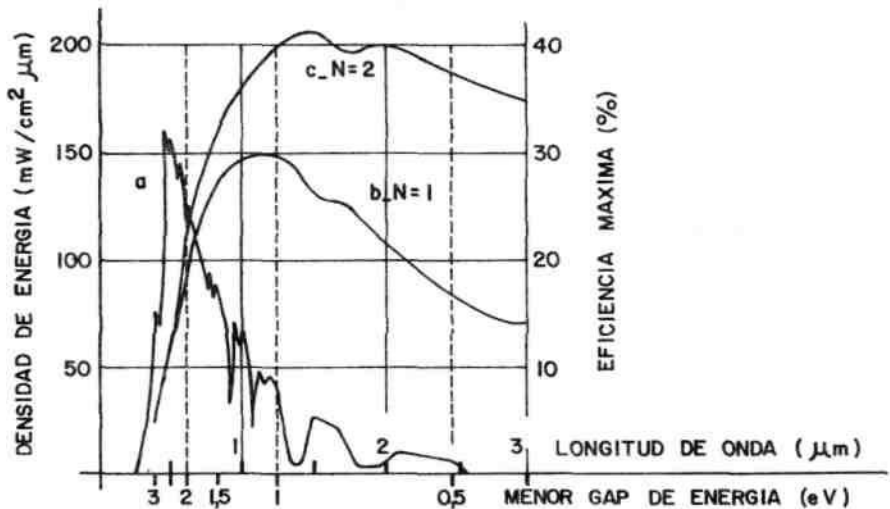
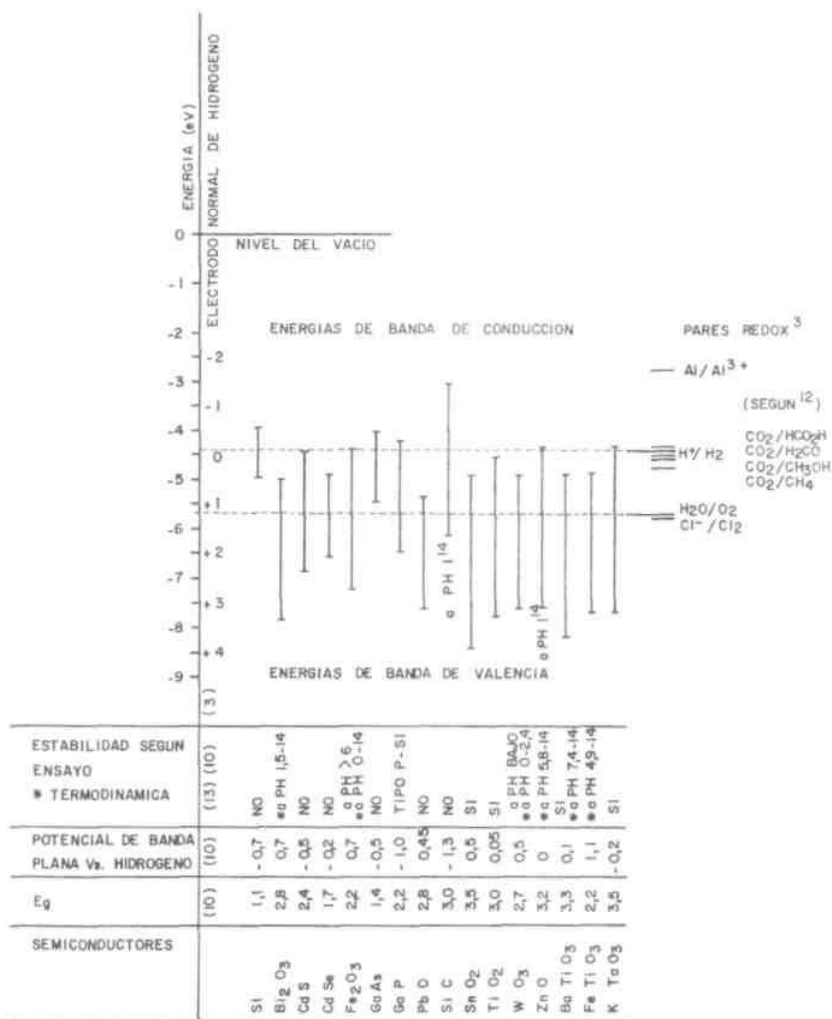


Gráfico 6 - a: Espectro de irradiación solar para masa de aire 1 a latitud media, con visibilidad de 35 km; b: Eficiencia máxima de celda fotovoltaica de una única capa de absorción; c: Eficiencia máxima de celda fotovoltaica conformada por dos capas de absorción (que suponemos aproximadamente representativo del caso de una celda de fotoelectrólisis con fotoelectrodos n-p en serie). (Gráfico realizado en base a figuras 1 y 2 de⁵).



Planilla N° 1 - Característica de algunos semiconductores y energía relativa de sistemas redox en solución acida (planilla realizada en base a 3, 10, 12, 13, 14).



Además de la descomposición del agua, existen en principio diversas posibilidades de producir combustibles a partir de materias primas de bajo

costo y universalmente disponible.

Así por ejemplo, se investiga la producción de amoníaco⁸ a partir del nitrógeno molecular el cual se puede obtener directamente del aire.

Se justifican subsiguientes investigaciones en relación a la fotorreducción de N₂, por cuanto no parecen existir impedimentos básicos para la obtención de eficiencias prácticas, ya que encontramos en la naturaleza una serie de microorganismos, específicamente entre las algas o cianobacterias, capaces de reducir el N₂ a amoníaco bajo condiciones ambientales de presión y temperatura¹⁸⁻²².

Habitualmente, el amoníaco se descompone sobre un catalizador, utilizándose realmente el hidrógeno que así se obtiene, el cual luego se oxida directamente en motores de combustión o en celdas de combustible.

Quisiéramos sugerir la conveniencia de investigar una variante que pudiera ser de interés en algunos casos particulares.

La molécula N₂ es muy poco reactiva por cuanto la unión triple N ≡ N, es la más estable de las que puede tomar el átomo N.

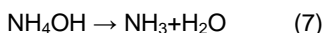
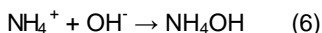
De allí la gran dificultad de pretender lograr la síntesis eficiente de NH₃ en condiciones ambientales normales.

Sin embargo, en presencia de O₂, el NO oxida catalíticamente a NO₂ el cual mediante hidrólisis da HNO₃ que a su vez, en agua disocia en ión nitrato e ión hidrógeno.

Debería ser posible imitar fotoelectroquímicamente la siguiente reacción de fotorreducción de nitratos a amoníaco, catalizado por partículas de algunas especies de algas verde azuladas²³



y luego



En la actualidad ya existen celdas de combustibles experimentales que producen energía eléctrica oxidando amoníaco a óxido de nitrógeno, previéndose posible lograr la disminución de la producción concomitante de nitrógeno molecular hasta un 3%²⁴.

En consecuencia, estimamos que podría ser de interés estudiar la posibilidad de producir amoníaco en una celda fotoelectroquímica a partir de NO y H₂O, y conectar esta celda, con intermediación de un tanque de

almacenamiento, a la pila de combustible antes descrita, la cual a su vez proveería el 97% del NO requerido.

Otros autores investigan la reducción de CO₂, a metanol, formaldehído y metano, sobre materiales semiconductores¹².

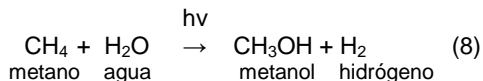
La ventaja reside en que el CO₂ puede obtenerse directamente del aire, pero también en este caso, en su reducción sólo se han logrado pequeños rendimientos.

En cambio, se ha logrado rendimientos interesantes en la producción de H₂ a partir del agua cuando a ésta se incorpora un material oxidable, 3, 25, 26.

Esto presenta un doble interés; por una parte se evita tener que separar el H₂ del O₂, una mezcla muy explosiva, y por la otra, es posible obtener H₂ y, además un producto orgánico semioxidado de interés comercial.

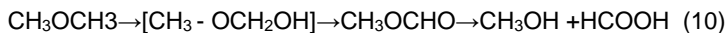
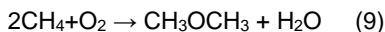
Así por ejemplo, Schwerzel y otros^{3, 26} proponen la utilización de ácidos orgánicos, con la subsiguiente obtención de hidrógeno, hidrocarburos y CO₂.

En nuestro país disponemos de metano en grandes cantidades, por lo que sería interesante lograr fotoelectroquímicamente la siguiente reacción global:



Al igual que en el caso del nitrógeno, el metano, normalmente es muy poco reactivo^{2, cap. II.3}, si bien puede ser activado en presencia de un "superácido" del tipo del "Magic Acid" (HSG₃F — SbF₅).

Por otra parte, encontramos que en la naturaleza, ciertas bacterias²⁷ crecen en un sustrato integrado con metano, excretando metanol al medio, bajo condiciones limitadas de oxígeno, suponiéndose la siguiente reacción:



Es decir que, además de un alcohol, se obtiene proteína unicelular, apta para el consumo humano.

En este contexto, cabe recordar que, haciendo pasar vapor de metanol por cierto tipo de zeolita, es posible producir económicamente nafta de elevado octanaje.¹

Si bien se han construido celdas que descomponen el agua con eficiencias del 5%^{28, 29} hasta más del 12%³⁰, existen factores básicos que requieren soluciones para lograr celdas a costo económicamente rentable.

Así uno de los principales problemas es que la disociación del fotoánodo puede competir con la reacción redox.

En orma simplificada, podemos decir que fotoánodos constituidos por óxidos^{4, 13, 31}, únicamente son estables para energías de absorción elevados, por lo que solamente puede esperarse bajos rendimientos.

Aún así cabe pensar en celdas en tandem, donde un fotocátodo adecuado se coloca detrás del fotoánodo, estable por absorber con un $h\nu$ elevado y absorbiendo el fotocátodo la radiación a la cual el primero es transparente.

Se han ensayado diversos medios de estabilizar los fotoánodos^{16, 28, 32} y se han ensayado diversos materiales, encontrándose que, por ejemplo, algunos de los chalcogénidos metálicos, MX_2 , son intrínsecamente estables^{15, 33}, por cuanto su estructura cristalina no se ve afectada por la generación de electrones-huecos.

Existe una serie de técnicas de fabricación de fotoelectrodos contándose entre los más costosos el cultivo de cristales monocristalinos³⁴, pero con los cuales se obtienen los rendimientos más elevados.

Posiblemente las técnicas más interesantes, al efecto de una futura producción industrial son los de producción de películas delgadas entre las que podemos citar la evaporación, la pulverización catódica y la pirólisis por vaporización^{29, 34-45}.

No puede dejar de mencionarse otros caminos para la producción de semiconductores y que son de gran interés, así por ejemplo la utilización de mineral natural de TiO_2 ⁴⁷, el uso de vidrio poroso de titanio⁴⁶ como fotocatalizador y la utilización directa de suspensiones de polvos semiconductores en agua^{17, 48-50}.

Si bien ninguno de estos procesos así como otros han permitido la construcción de celdas comercializables, es de esperar una rápida evolución en este campo, dados los rápidos progresos en campos concurrentes, tales como la de los catalizadores la física del estado sólido y el de las celdas solares "húmedas", que son esencialmente similares a las celdas electroquímicas arriba descriptas, pero en las cuales no existe descomposición de los sistemas redox, obteniéndose en cambio energía eléctrica²⁷ con rendimientos apreciables^{30, 51-56}.

Nuestra confianza del rápido desarrollo del campo de la fotoelectroquímica nos ha llevado a proponer un proyecto de construcción y ensayo de una pequeña planta experimental de producción de combustible utilizando la energía solar, al efecto del subsiguiente diseño de una planta piloto.

Los investigadores de muy diversos campos y disciplinas somos conscientes del continuo desarrollo de técnicas nuevas, que a menudo requieren de inversiones relativamente reducidas, tales como sistemas térmicos de aprovechamiento de la energía solar a baja temperatura, el creciente campo de la bioingeniería, el uso de microorganismos en la industria química, la informática, etc. Por lo cual los investigadores creemos poder aportar procesos de avanzada a la futura industrialización de nuestro país, tal como el camino oportunamente optado por el Japón, en lugar de promover la implantación de las llamadas industrias "de chimenea", progresivamente abandonadas por países más avanzados.

REFERENCIAS

- 1 - WEISZ Paul B., HAAG, Werner D.; RODEWALD, Paul G., "Catalytic Production of High-Grade Fuel (Gasoline) from Biomass Compounds by Shape-Selective Catalysis", SCIENCE, Vol. 206, Octubre 1979, pp. 57-58.
- 2 - BOOCKRIS, J. O'M., REDDY, A., K.N. "Electroquímica moderna", vol.2, Editorial Reverte, S. A., Barcelona, España, 1980.
- 3 - SCHWERZEL, R. E., BRODMAN, E. W.; CRAIG, R.A.; LEVY, D. D.; MOORE, F. R.; VAALER, L. E.; WOOD, V.E., "The 'tandem photoelectrolysis plant' concept: a strategy for fuel production via biomass conversion wastes" reprinted from: "Solar Energy: Chemical Conversion and Storage", R. R. Hautala, R.B. King, and C. Kutal, Eds., The Humana Pres, clifton N. J., 1979
- 4 - GURUSWAMY, V. BROCKRIS, J. O'M.: "Towards the Design of Contrived Photosynthesizers" Solar Energy Materials, 1, 1979 pp. 141-613.
- 5 - IRELAND, P. J., Wagner, S., KAZMERSKI, L. L., "Reports. A Combined irradiance transmittance solar spectrum and its application to photovoltaic efficiency calculations". Science, vol. 204, 1979, pp. 611-613.
- 6 - INVESTIGACIÓN y CIENCIA N° 56, CASTAÑER, L., "Energía solar fotovoltaica", N° 56, 1981, pp. 6-14.
- 7 - HOVEL, H. J., HODGSON R. T., WOOLDALL, J. M., "The effect of fluorescent wavelength shifting on solar cell spectral response". Solar Energy Materiaos, 2, 1979, pp. 19-29
- 8 - BOLTON, J. R., "Solar Fuels". Science, vol. 202, november 1978, pp. 705-711.
- 9 - ARCHER, Mary D. "Technical Note. The Fraction of solar energy available for direct conversion processes". Solar Energy, Vol. 20, pp. 167-169. Pergamon Press 1978, printed in Great Britain.
- 10 - MARUSKA, H. P., GHOSH, A. K., "Review Paper Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes". Solar Energy. Vol 20. pp. 443-458
- 11 - CARD, D. C, CARD, H. C, "Interfacial oxide layer mechanisms in the generation of electricity and hydrogen by solar photoelectrochemical cells", Solar Energy, Vol. N° 6, 1982, pp 451-460
- 12 - AURIAN-BLAJENI, B., HALMANN, M., MANASSEN, J. "Photoreduction of carbon dioxide and water into formaldehyde and methanol on semiconductor materials". Solar Energy. Vol. 25, pp. 165-170.
- 13 - SCAIFE, D. E., "Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy". Solar Energy, Vol. 25, pp. 41-54.

- 14 - MEMMING, R., "Solar nergy conversion by photoelectrochemical processes", *Electrochemical Acta*, vol. 25, 1980, pp. 77-88.
- 15 - BYBIK, C. E., SMITH, B. T., REICHMAN, B., "Layered transition metal thiophosphates (MPX₃) as phtoelectrodes in photoelectrochemical cells", *Solar Energy, Materials*, 7, 1982, pp. 213-223.
- 16 - SCHWERZEL, R. E. BROOMAN, E. W., BYKER, H. J., CRAUGLIS, E. J., LEVY, D.D., VAALER, L. E., WOOD, V. E., "Conditions for rapid photocorrosion at strontium titanate photoanodes", *Photoeffects at Semiconductor Electrolyte Interfaces*, Arthur J. Nozik, Editor, Solar Energy Research Institute, American Chemical Society, Washington, D. C, 1981, pp. 191-205. 17-BARD A. J., "Photoelctrochemistry", *Science*, fol. 207. N° 4427, pp. 139-444.
- 18 - MEYER, N., KOTLIK, N., "Diseño de microorganismos para la producción de combustibles", *Revista de la Universidad de Mendoza*, N° 3 1982, Mendoza, Argentina, pp. 121-131.
- 19 - BRILL W. J., "Fijación biológica de nitrógeno", *Investigación y Ciencia*, N° 8, 1977, pp. 44-54.
- 20 - WEAVER, P. F., LIEN, S., SEIBERT, M., (Review Paper) "Photobiological production of hydrogen". *Solar Energy*, vol. 24, pp. 3-45.
- 21 - PAERL, H. W., KELLAR, P. E., "Nitrogen-Fixing Anabaena: Physiological Adaptations Instrumental in Maintaining Surface Blooms", *Science*, vol.204, 1979, pp. 620-622.
- 22 - MADIGAN, M. T., WALL, J. D., GEST, H., "Dark anaerobic dinitrogen fixation by a photosynthetic microorganism", *Science*, vol. 204, 1979, pp. 1429-1430.
- 23 - MEYER, N., KOTLIK, N., "Energía solar y síntesis de combustibles". *Revista de la Universidad de Mendoza*, N° 3, 1982, Mendoza, Argentina, pp. 95-113.
- 24 - VAYENAS, C. G., FARR, R. D., "Cogeneration of electric energy and nitric oxide", *Science*, vol. 208, 1980, pp. 593-594.
- 25 - TOMOJI KAWAI, TADAYOSHI SAKATA, "Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process", *Nature*, vol. 286, 1980, pp. 474-476.
- 26 - SCHWERZEL, R. E., "Methods for the photochemical utilization of solar energy" *Photochemistry, Spectroscopy and Solar Energy Conversion* Batelle, Columbus Laboratories, reprinted from, *Radiation Energy Conversion in Space*, edited by Kenneth W. Billman, Vol 61 of *Progress in Astronautics and Aeronautics*.
- 27 - WISE, D. L., "Biomass production and Bioconversion to both fuel and food employing solar energy technology —an alternative to conventional farming and the conversion of food to fuel", *Solar Energy*, vol. 27, N°2, 1981, pp. 159-178.

- 28 - GURUSWAMY, V., KEILLOR, P., CAMPBELL, G. L., BOCKRIS, J. O'M., "The photoelectrochemical response of the lanthanides of chromium, rhodium, vanadium and gold on a titanium base". *Solar Energy Materials*, 4, 1980, pp. 11-30.
- 29 - GURUSWAMY, V., MURPHY, O. J., YOUNG, V., HILDRETH G., BOCKRIS, J. O'M., "Photoelectrochemical behavior and surface characterization of some lanthanum-based perovskite oxide electrodes", *Solar Energy Materials*, 6, 1981, pp. 59-83.
- 30 - HELLER, A., "Electrochemical solar cells", *Solar Energy*, vol. 29, N° 2, 1982, pp. 153-162.
- 31 - KOGAN, Y. L., VAKULENKO, A. M., "Effectiveness and stability of polycrystalline electrodes based on titanium dioxide in the reaction of photoelectrochemical oxidation of water", *Solar Energy Materials* 3, 1980, pp. 357-366.
- 32 - KREVK, C. W., de GROOT, J. L. B., MACKOR, A., "Photocorrosion of strontium titanate photoanodes", *Solar Energy Materials*, 5, 1981, pp. 437-444.
- 33 - KLINE, G., KAM, K.X., ZIEGLER, R., PARKINSON, B. A., "Further studies of the photoelectrochemical properties of the group VI transition metal dichalcogenides", *Solar Energy Materials*, 6, 1982, pp. 337-350.
- 34 - WOODALL, J., M., "III-V Compounds and Alloys: An Update", *Science* vol.208, 1980, pp. 908-915.
- 35 - HWANG, H. L., TSENG, B. H., "Growth and properties of CuIn NS, Epitaxial layers obtained by chemical vapour transport", *Solar Energy Materials* 4, 1980, pp.67-79.
- 36 - MILLER D.J., HANEMAN, D., "preparation of stable efficient CdSe films for solar pec cells", *Solar Energy Materials* 4, 1980, pp. 223-231.
- 37 - PANISH, M. B., "Molecular Beam Epitaxy", *Science*, vol. 208, 1980, pp.916-922.
- 38 - SOLIMÁN, A. A., SEGUIN J. J., "Reactively sputtered TiO₂ electrodes from metallic targets for water electrolysis using solar energy", *Solar Energy Materials*, 5, 1981, pp. 95-102.
- 39 - GURUSWAMY, V., HILDRETH, G., MURPHY, O. J., BOCKRIS, J. O'M., "The Photoelectrochemical production of chlorine from sea water", *Solar Energy Materials*, 6, 1981, pp. 43-58.
- 40 - BHATTACHARYA, R.N., PRAMANIK, P., "A photoelectrochemical cells based on chemically deposited Sb₂Se₃ thin film electrode and dependence of deposition on various parameters", *Solar Energy Materials*, 6, 1982, pp. 317-322
- 41 - BLAAUW, C, NAGUIB, H. M., AHMAD, A., AHMED, S. M., "The preparation of TiO₂ thick film anodes for photoelectrochemical solar cells". *Solar Energy Materials*, 7, 1982, pp. 331-142.

- 42 - ZAFRIR M., HALMANN, M., AURIAN-BLAJENI, B., "Polycrystalline lanthanum rhodate and lutetium rhodate photoelectrodes for liquid junction Solar Cells", *Solar Energy Materials*, 7, 1982, 171-181.
- 43 - LOKHANDE, C. D., PAWAR, S. H., "Effect of temperature on the performance of the pec cells formed with chemically deposited CdS films.
- 44 - BOUDREAU, R. A., RAUH, R. D., "Influence of deposition rate on the character of electrodeposited CdSe used for photoelectrochemical cells". *Solar Energy Materials*, 7, 1982, pp. 385-391.
- 45 - PALZ' W., "Electricidad solar" Editorial Blume, Barcelona, 1978.
- 46 - KRUCZYNSKY, L., GESSER, H. D., TURNER, C. W., SPEER, E. A., "Porous titania glass as a photocatalyst for hydrogen production from water", *Nature*, Vol. 291, 1981, pp. 399-401.
- 47 - JULIAO, J. F., DECKER, F., ABRAMOVICH, M., "Photoelectrolysis of water natural mineral TiO₂ rutile electrodes", *J. electrochem. Soc: Solio-State Science and technology*, Vol. 127, N° 10, 1980, pp. 2264-2268.
- 48 - GRAY H. B., MAVERICK, A. W., "Solar chemistry of metal complexes". *Science*, vol. 214, N° 4526, 1981, pp. 1201-1205.
- 49 - BORGARELLO, E., KIWI, J., PELIZZETTI, E., VISCA, M., GRATZEL, M., "Photochemical cleavage of water by photocatalysis". *Nature*, vol. 289, 1981, pp. 158-160.
- 50 - "Light cleaves H₂S: A profitable split?" *Science, News*, vol. 120, N°10, 1981, pp. 147.
- 51 - TSUBOMURA, H., MATSYNYRA, M., NAKATANI, K., YAMAMOTO, K., MAEDA, K., "WetType" Solar Cells with semiconductor electrodes. *Solar Energy*, vol. 21, pp. 93-98.
- 52 - KAR, S., RAJESHWAR, K., SINGH, P. DUBOW, J. "On the design and operation of electrochemical solar cells" *Solar Energy*, vol. 23, pp.129-139.
- 53 - MURPHY, G. W., 'Model systems in photoelectrochemical energy conversion". *Solar Energy*, vol. 21, pp. 403-407.
- 54 - HODES, G., "A thin-film polycrystalline photoelectrochemical cell with 8% solar conversion efficiency", *Nature*, vol. 285, 1980, pp. 29-30.
- 55 - GALE, R. J., DUBOW, J., "Electrolyte properties for photoelectrochemical cells with emphasis on the molecular adaptation of metallo-cenes: a review". *Solar Energy Materials*, 4, 1981, pp. 135-149.
- 56 - LOUTFY, R. O., McINTYRE, L. F., MURTI, D. K., HSIAO, C. K., "Performance evaluation of polycrystalline thin film CdS liquid junction photovoltaic cells", *Solar Energy Materials*, 5, 1981, pp. 221-228.